

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.10.2004

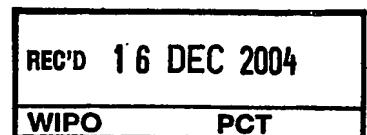
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年10月17日

出願番号
Application Number: 特願2003-389941
[ST. 10/C]: [JP2003-389941]

出願人
Applicant(s): 有限会社椎名化成



PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋

【書類名】 特許願
【提出日】 平成15年10月17日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市旭区若葉台 3-5-1105
 【氏名】 椎名 直礼
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区東上郷町 14番25号
 【氏名】 関口 秀夫
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都北区中十条 3-34-7
 【氏名】 堀江 俊男
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市瀬谷区瀬谷 2-33-6
 【氏名】 北市 彰
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区六浦東 2-24-36
 【氏名】 中野 進
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都杉並区西荻南 4-14-17
 【氏名】 宮入 裕夫
【特許出願人】
 【識別番号】 597054552
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区岡野 2丁目 11番 9号
 【氏名又は名称】 有限会社椎名化成
 【代表者】 椎名 直礼
 【電話番号】 045-314-4808
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
*** * ***
【あて先】
【発明の名称】 プラスチック発泡複合体の製造方法
【請求項の数】 24

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

プラスチックの粉末又は細粒と、該粉末又は細粒より大きい、架橋発泡するポリオレフィンの粒状体を、厚肉の金型に材料が移動できるように入れ、材料が遠心力の影響を受けない程度に金型を回転しながら外部より加熱し、プラスチックの表皮を作り、その上に粒状体を付着させ、さらに加熱してポリオレフィンを架橋させて弾性率を上げ、発泡剤を分解させ、粒状体を金型の面から中央に向かって膨張させて金型内に充満させ、金型内の圧力が1.5乃至5.0 kgf/cm²となるようにして発泡体粒子の境が無い一体化したコアを作り、表皮とコアを接着させ、冷却硬化させる発泡複合体の製造方法。

【請求項2】

[請求項1]に於いて、0.1乃至1.0 P H Rの有機過酸化物と、5乃至30 P H Rの分解発熱性発泡剤及び発泡助剤を混合したポリオレフィン粒状体を用い、架橋剤を分解してポリオレフィンの200℃における貯蔵弾性率を2乃至4X10 ダイン/cm²にし、発泡剤および発泡助剤の混合物の分解する温度を170乃至190℃にして発泡させる発泡複合体の製造方法。

【請求項3】

[請求項1]に於いて、表皮を2mm以上の厚さの球状気泡の発泡体にし、密度0.1 g/c c. 以下で平均気泡径が0.5 mm以下で発泡粒の境がない発泡複合体。

【請求項4】

[請求項1]に於いて、5mm以上の厚さの鉄板又はそれと同等以上の熱容量のある金属体で5.0 kg/cm²の内圧に耐える金型を用い、該金型に一個又は数個の小孔をあけ、これに断熱性のパイプを、一端が金型の中、他端が金型の外に出るように取り付けてガス抜きを行う発泡複合体の製造方法。

【請求項5】

[請求項1]に於いて、発泡するポリオレフィン粒状体に、該粒状体表面の一部又は全部を非発泡性又は少し発泡性を有する材料で被覆した二層の粒状体を使用し、発泡したコアの内部に、5乃至25 mmの間隔でその厚さが0.05乃至1 mmの区画を形成した発泡複合体の製造方法及びその発泡複合体。

【請求項6】

[請求項1]に於いて、粉末プラスチック又は細粒、及び発泡する粒状体の金型に入る量を発泡後内部が発泡体で充満しない量にし、コアの中央に成形体とほぼ相似形の中空部分を設け、150 mm以下の壁厚の発泡複合体を製造する方法及びその発泡複合体。

【請求項7】

[請求項1]に於いて、ゴム、プラスチック又はこれらの複合材の廃材、又は本発泡複合体の廃材を、ポリオレフィン粒状体と同等又はそれ以上の大きさにし、これを重量比が全体の30%以上70%未満となるように加えて成形し、廃材が成形体の中央にある発泡体複合体を製造する方法及びその発泡複合体。

【請求項8】

[請求項1]に於いて、金型のすり合わせを調節し、出るバリの量を、使用した材料の0.01乃至1%とする発泡複合体の製造方法。

【請求項9】

[請求項1]に於いて、架橋発泡する材料をロッド状に押出し、この上に発泡しないか僅か発泡する材料を被覆し、まだ溶融状態の内に、これを全体は鋭角な形状でその先端にわずか鋭利な歯を持つ切断歯によって圧縮切断し、切断面も被覆層で覆われた発泡粒状体を作る方法及びその装置及び切断面にも被覆のある多層発泡粒状体。

【請求項10】

[請求項1]の方法で製造する表皮をポリプロピレン、ナイロン等の溶融する温度又は軟化する温度が150℃以上の樹脂を用いる耐熱性発泡複合体。

【請求項11】

[請求項1]において、見掛け比重が0.07以上0.4 g/cm³以下で、表皮とコ

アが接着し、成形体の厚さを20mm以上とし側面にも表皮のあるサンドイッチ構造の剛性体及び弾性体。

【請求項12】

【請求項1】において表皮を0.25乃至2mmの厚さにするか発泡させるか、又は軟質の材料にし、コアを15mm以上の厚さにした柔軟性を有する発泡複合体。

【請求項13】

【請求項1】の方法で製造した凹凸又は凹部がある発泡複合体に結合体を入れて結合し、角又は稜を金属製の部材で補強した発泡複合体。

【請求項14】

【請求項1】の方法で製造した発泡複合体で、凹部のある発泡複合体をつくり、その二つを凹部の大きさの2倍の大きさの結語材で結合する方法。

【請求項15】

金属製枠の内側に、【請求項1】の方法で製造した板状体を箱状に並べ、成形体相互の接触部を枠に取り付けたボルトで圧力をかけ液体が漏れないようにした発泡複合体の槽。

【請求項16】

【請求項1】の方法で表皮に難燃性の樹脂を使用するか又は難燃材を配合した樹脂を使用し、難燃性にした発泡複合体。

【請求項17】

【請求項1】の方法で製造した成形体の表面に、密度が0.2g/cm³以下のプラスチックの発泡シートを貼り付け、断熱性を良好にした発泡複合体。

【請求項18】

【請求項1】の方法で箱状成形体を製造し、その中に金属の箱状体を入れ、耐圧縮性を向上させた発泡複合体。

【請求項19】

【請求項5】の区画のある板状成形体の上に、アルミ板、小石等の無機材料の層を設けた発泡複合体の屋根材。

【請求項20】

【請求項5】の方法で製造する区画のある成形体で成り、これにモーター又はエンジンとスクリュー又は羽根を取り付け、水上で移動できるようにした浮揚材。

【請求項21】

氷又は湯を溜めて冷暖房に使用する蓄熱空調において、【請求項1】の方法で製造した発泡複合体の断熱槽又は断熱プールを使用する空調システム。

【請求項22】

【請求項5】の区画のある発泡複合体の区画の間隔を10mm以下にした床材。

【請求項23】

密閉した金属体の中に【請求項5】の区画のある発泡複合体を入れ、金属体と区画のある発泡複合体とを接合した金属体。

【請求項24】

【請求項9】の架橋発泡するポリオレフィンの粒状体に発泡しないか、わずかに発泡する材料を均一の厚さ又は不均一な厚さに被覆し、これを金型に入れて加熱し、内圧を1.5乃至15.0kg/cm²にする表皮の厚さが不均一な発泡複合体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】プラスチック発泡複合体の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

プラスチックの発泡体は、極めて小さい気泡とこれを取り巻く薄い気泡膜で成り、気体の占める体積分率が高く対流が少ないので、断熱性、クッション性、浮揚性が良好でかつ安価であるため、広い分野で大量に用いられている。発泡体はこのような特長を持つ極めて優れた材料であるが、強度が低いため単独では使用しにくく、気泡膜が薄いため吸湿して断熱性が低下し、気泡膜が延伸されているため時間の経過で収縮し耐候性が悪いなどの欠点がある。本発明はプラスチック発泡体の全面にプラスチックの厚い表皮をつくり、発泡体に接着一体化し、プラスチック発泡体の持つ欠点を全て解消し、発泡体の長所を保持した材料を開発するものである。

「発明の属する技術の分野」

【0002】

断熱材、建材、クッション材、衝撃吸収材、浮揚材、防食方法

「従来の技術」

【0003】

プラスチック発泡体の表面にプラスチックの表皮を設ける技術の一つは回転成形で表皮を作り、その中にポリウレタンを注入発泡させる方法である。この方法で強度と吸湿性はある程度改善されるが、表皮とコアが接着せず、曲げ強度、ねじり強度、衝撃強度が十分でない。製品が二種類の異なる材料で構成されるため、そのリサイクルが難しい。また、製造が二工程であるため、コスト高となる。さらに、表皮を発泡させることやコアに補強体を設けることが困難である。

他一つはプロー成形で表皮を作り、その中に発泡体粒子を入れこれを加熱して一体化する方法である。この技術の加熱一体化は高温で行うことができないため、コア粒子間の隙間が湿気の通路となる。また、表皮とコアの接着が不十分で、曲げ強度、ねじり強度、衝撃強度が低い。その上表皮を発泡させることやコアに補強体を設けることも困難であり、大型成形体を製造できない。

【0004】

プラスチックの粉末と架橋発泡性の粒状体を金型に入れ、回転成形で表皮と発泡体の複合体を作る技術が、発明者の一人により約30年前に発明された（U.S.P. 3,814,778およびU.S.P. 3,914,361）。この技術によると、同一工程で表皮とコアが形成されるので両者の接着は良好で、成形体の曲げ強度、ねじり強度、衝撃強度は向上する。しかし、均一な厚さの表皮と高倍率に発泡したコアでボイドのない成形体を安定に製造することが難しく、現在に至るまで実用化されていない。

「発明が解決しようとする課題」

【0005】

本発明は、断熱性に優れ、吸湿して断熱性が低下することなく長寿命であるため、使用の全期間にわたってのエネルギー消費量の低い断熱材を提供することにより、地球の温暖化防止に貢献するものである。また、比重が木材の1/4と軽量で木材に匹敵する強度を持つ剛性体及び、軽量でかつ衝撃力で変形しても壊れない丈夫な弾性体として、新規な建材、クッション材、衝撃吸収材、浮揚材などをつくるものである。さらに、この技術は、再生プラスチック材やゴム・プラスチック廃棄物を素材として利用し、木材の代替品をつくり、地球環境の保全に資するものである。

この技術は又、表皮を低倍率発泡体にすることにより断熱性、耐衝撃性が優れた製品を作ること、コア内に補強の区画を入れることにより応力を分散し変形はするが壊れない軽量で強度が強い製品を作ることが可能である。そして、本発明はこのような製品を一工程で安価につくることができる画期的な方法である。

「発明の実施の形態」

【0006】

本発明は、プラスチック粉末又は細粒と、これより大きな架橋発泡するポリオレフィンの粒状体を厚肉の金型に入れ、材料に遠心力を与えることなく金型を回転しながら外部より加熱し、プラスチック粉末を金型の内面に溶融・付着させて均一な厚さの表皮を作る。そして、金型の温度を架橋剤の分解する温度にしてポリオレフィンを架橋し、発泡剤が分解する温度にして発泡させ、金型内に発泡した粒状体を充満させる。この時発泡体のコアと表皮は完全に接着一体化し、図1に示すようなボイドの無いサンドイッチ構造体ができる、冷却後金型より取り出す。これにより軽量で丈夫な剛性体、弾性体ができ断熱材、クッション材、軽量構造材、浮揚材などになる。

【0007】

本発明は、粉末プラスチック又は細粒（以下粉末プラスチック）とこれより粒径が大きく、架橋発泡するポリオレフィン粒状体（以下粒状体）を金型に入れ、回転しながら加熱し、粉末プラスチックを金型内面に付着させて表皮をつくり、その上に粒状体を付着させる。これは粉末プラスチックの粒径を粒状体の粒径の1/3未満、すなわち体積比、重量比において27倍を超える差があるようにするためである。大きな粒子は温度上昇が遅く、加熱された金型内面に付着しにくく、融点が高い高密度ポリエチレン（H D P E）やポリプロピレン（P P）等を表皮に、融点が低い低密度ポリエチレン（L D P E）をコアとすることができます。

この技術で用いるポリオレフィンの粒状体には、加熱すると分解しポリオレフィンを架橋発泡させる架橋剤が含まれている。架橋により溶融状態のポリオレフィンの動的弾性率は200℃で2乃至 4×10^4 ダイン/ cm^2 になりゴム弾性が発現し、その内で発泡剤が分解するので、ガスを内部に閉じ込め均一で微細な気泡で低密度のコアが形成され発泡粒の境がないコアとなる。この技術では、ポリオレフィンが架橋されるのと併行して膨張し、膨張した気泡は表皮に接着するので、冷却時の収縮がなくコアを微小の気泡で50倍にも発泡させることができる。

この技術では、粒状体の膨張は表皮の内面から金型の中心に向かって行われ、金型内の空気は金型の中央に集る。このため金型の中央に断熱性のパイプを取り付けてガス抜きを行い、ボイドのないコアを作製できる。

この技術では、粒状体が膨張する時金型内部に圧力が発生するように、発泡剤の配合量を決める。そして成形体はプラスチックの普通の成型温度の200℃で成型され、成形から表皮が冷却固化するまで、コアに加圧状態を維持し、回転成形で作るために歪が入らず、強度に優れ、寸法精度が良く、収縮のない成形体となる。

この技術は、金型を使って成形するので、表皮もつ発泡体にし、表皮とコアを一体化し、軽量で強度があり、衝撃で変形するが壊れることがなく、断熱性のよい成形体の製造に好適である。表皮も発泡体とした発泡複合体は、表皮内側の角にRを形成し、成形体の剛性を増大させる。また、成形体が金型を抱いた形状となる場合であっても、金型から成形体を取りはずすことができ、テーパなしの金型を使うことができる。

この技術で、使用する架橋発泡する粒状体の表面を、非発泡又はわずかに発泡する材料で被覆した二層の粒状体を使用すると、発泡したコアの内部に多数の区画が形成され、これらが相互に、また表皮と連結した構造を持つ発泡複合体となる。プラスチックのサンドイッチ構造体は、コアの強度が低いので構造材として使用できなかった。しかし、本発明の区画付の成形体は、区画の補強効果により圧縮強度、曲げ強度、衝撃強度や衝撃吸収性が向上する。この区画は、木の年輪と違って正12面体が絡み合った形状になるので方向性がなく、外部応力を受けると応力が成形体全体に速やかに分散するので、成形体は、変形はしても破壊しない。これまでプラスチックで軽量な成形体及び強度のある成形体はできたが、軽量で強度のある成形体はできなかった。そして、この技術で初めて軽量で強度のある理想的な成形体の製造が可能となった。

【0008】

本発明において、プラスチックの粉末又は細粒とは、0.05乃至2mmの粒径を持つ、ポリオレフィン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリアミド（商品名ナイロン）、A B S、ポリ塩化ビニル等の熱可塑性樹脂の粉末又は粒子であり、吸湿の少ないポリオレフィ

ンが好ましく、さらに好ましくはH D P Eである。この技術において、H D P Eは成形性に優れ、架橋発泡するポリオレフィンをコアにした発泡複合体を作りやすく、表皮としての強度は十分あり、また、コアが同じポリオレフィンなので廃材のリサイクルがしやすい。ポリプロピレン、ナイロン等の融点又は軟化点の高い樹枝を使用して100℃以上で使用できる耐熱性の発泡複合体もできる。

本発明で用いる粉末プラスチックの量は、成形したとき、表皮の厚さが1以上15mm以下となるように調節する。1mmより薄い表皮は成形体を柔軟にさせるが耐吸湿性を低下させる。15mmより厚い表皮は、表皮を通って熱が逃げやすく、発泡複合体の断熱性を低下させ、また、衝撃で壊れやすい。本技術において、薄い表皮の製造にはプラスチックの粉末が好適であり、厚い表皮の製造には見かけ比重の大きな細粒が向いている。柔らかい表皮の成形体にして、紙又は布などを錆でとめられるようにすることもある。

【0009】

本技術では表皮も発泡構造にすることが可能なので、軽量で衝撃に強く、優れた断熱性を持つ成形体を作ることができる。表皮を例えば3倍発泡のものにすると、その強度は非発泡表皮の1/3近くになるが、成形体の厚さを少し厚くすることで補い使う材料を低減できる。

多面体気泡の発泡体には気泡の皮膜に薄い部分ができ、吸湿の原因となるので、断熱材の表皮は、球形の気泡にする。クッション材の表皮は、弹性のある多面体構造とする。表皮を発泡させると表皮とコアは相互に入り組んだ構造になり、接合部が平面的でなくなるのでよく接着し一体化する。

本技術では、粉末プラスチックに発泡剤を混ぜるだけで表皮を発泡させることができると、その倍率を自由に調節できる。また、粉末プラスチックと共に発泡剤を練りこんだ小粒子を併用し、非発泡の薄い表皮の内側に発泡表皮を形成することもできるので、断熱性の向上と外観の改善を同時に図ることができる。表皮を架橋することも、例えば粉末プラスチックに単に架橋剤を混ぜるだけで可能である。粉末プラスチックにエチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体、ウレタンゴム、熱可塑性エラストマー等を使って柔らかい表皮を作った発泡複合体は、クッション材等に用いられる。

【0010】

発明者らは均一な厚さの表皮と高倍率に発泡したコアを持つ複合体の製造方法を研究し、表皮には、190℃、角速度1rad/sで測定したときの貯蔵弾性率が 1×10^3 Pa以上の粘弾性を持つ粉末プラスチックを用いると良好な結果が得られることを見出した。

本発明に於いて、表皮用材料として用いる粉末プラスチックの高温における粘弾性は、均一な表皮の形成と相関関係があり、190℃、角速度1rad/sで測定したときの貯蔵弾性率が 1×10^3 Pa以上、さらに好ましくは 5×10^3 Pa以上の表皮材を用いることが望ましい。そして、貯蔵弾性率が 1×10^5 Pa以上のものを用いると表皮にピンホールが発生し、コアの発泡倍率が低下しやすくなる。貯蔵弾性率の大きい表皮材を用いる場合、これと相溶性を持ち且つ貯蔵弾性率が小さいものを混合して使用すればピンホールの発生を防止できる。

【0011】

本発明に於いて、表皮材に難燃性の樹脂、無機物のフィラーや難燃剤、繊維等を配合し、表皮の厚さの均一化や難燃化ができる。また、カーボンブラックやステンレス繊維等を混入して静電気の発生を防止すること、紫外線吸収剤、酸化防止剤を入れて耐候性を向上させることができる。防黴剤、抗菌剤、顔料等を混入させることもできる。表皮をエンボスすることや、アルミシートや無機質の粒状体で覆い難燃性にし、例えば屋根材にすることもできる。アルミ箔を貼って湿気を遮断した発泡複合体は良好な断熱材となり、発泡プラスチックのシートを貼合して断熱性を良好にすることもできる。

【0012】

本発明で用いる架橋発泡するポリオレフィン粒状体とは、ポリオレフィンに架橋剤と発泡剤を混合した粒状体又は発泡剤を混合した後電離性放射線を照射して架橋した粒状体で

、表皮材より大きいもので好ましくは3倍以上の粒径のものである。架橋し発泡すると気泡は均一微細で低密度になり、発泡剤が分解する温度（200℃）でも安定なため、表皮と発泡体のコアは十分接着し一体化した良好な発泡複合体を作ることができる。そのためには、ポリオレフィン分子は架橋によりゲル化（すなわち無限網状化）し、ゲル分率を20%以上80%以下にすると、皮膜、稜、頂点に材料がバランスよく分配された気泡となる。コアのポリオレフィン材料として好ましいのはMFR（メルトフローレート）が0.5乃至2.0の溶融特性を持つLDPEである。このLDPEにHDPEを混合して用い、コアにも強度を与えることができる。本発明で用いる架橋剤は、ジクミルパーオキサイド、2,5ジメチル2,5ビス_tブチルパーオキシヘキサン、ジ_tブチルパーオキサイド等の有機過酸化物である。ポリオレフィンに混合する架橋剤の量は、0.1PHR以上、1.0PHR以下で、望ましくは、0.3PHR以上、0.6PHR以下である。架橋剤の混合量が少ないとガスが逃げ、気泡も粗大になり、表皮内にコアが充満しない。また、混合量が多くすると膨張が抑制され、金型の隅の部分にボイドが発生する。架橋剤の混合量が適度であると、発泡した各粒状体の接合した部分が分からず、一体化したコアになる。混合する架橋剤の一部として、反応性二重結合を分子中に2個以上有する1,2ポリブタジエントリアリルシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の架橋助剤を用いることにより、使用する架橋剤の量を減らし均一に架橋させることが可能である。架橋剤を混合する代わりに電離性放射線を照射して架橋する場合、架橋助剤を使用して500KGy乃至2MGyと必要な照射線量を低減すること、およびゲル化が困難なポリオレフィンの架橋を促進することができる。

【0013】

本発明に於いて好ましい粒状体とは、架橋剤と発泡剤を混合したポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィンである。粒径が2mm程度の粒状体は、回転成形時に金型の全面に付着し、発泡時に厚さ方向に膨張しボイドのないコアを形成しやすい。粒径が5mm以上の大きな粒状体は、逃げるガスの量が少なく、均一な表皮の形成を助け、金型の角部分のRを大きくすることができます。また粒状体が金型の稜線部分で表皮中に入り込み外観を悪くすることを防ぐこともできる。粒状体の形状は球体、球体に近い楕円体、長さが直径とほぼ等しいロッド、立方体、立方体に近い直方体等で、金型内で回転により動きやすい形状のものが好ましい。

【0014】

本発明で用いる発泡剤は分解発熱性の発泡剤であり、アゾジカーボンアミド、ジニトロソペクタメチレンテトラミン又はこの混合物である。ポリオレフィンに混合する発泡剤の量は、5PHR以上、40PHR以下で、10PHR以上、30PHR以下が好ましい。発泡剤の量が少ないと十分発泡したコアが得られず、その量が多すぎると成形体中のボイドが多くなる。発泡剤と共に、ステアリン酸亜鉛、亜鉛華、尿素等の発泡助剤を用いる。例えば架橋剤を混合したポリオレフィンに、200℃の分解温度を持つ発泡剤と発泡助剤を混合し、発泡剤の分解する温度を170乃至190℃に下げ、架橋剤の分解が完結しないうちに発泡剤の分解を開始させると、コアは高倍率の発泡体になりボイドは少なく、均一な厚さの表皮を持つ成形体が得られる。ステアリン酸亜鉛を用いると安定した発泡が行われるので、特に好ましい。発泡剤に核剤を併用して気泡を微細化することもできる。ポリオレフィンと架橋剤、発泡剤等の混合には、通常ニーダー、バンパリーミキサー等の混練装置を用い、架橋剤が分解しない温度で練る。混練後ロールで板状にし、これを粒状に切断するか、押出機でロッド状に押出して切断することにより粒状体を作る。例えば、二軸押出機のような、材料に高いせん断力を与えることのできる混練装置を用いると発泡剤の良好な分散状態が得られ、分解ガスの有効利用が可能になる。ニーダーで架橋剤、発泡剤の配合量が多いコンパウンドをつくり、押出機で濃度を薄めて発泡性の粒状体をつくる方法もある。

【0015】

本発明に於いて、発泡コアの材料として用いるポリオレフィン粒状体の、表面に、射出成形法又は押出成形法により非発泡性又は少し発泡性を有する材料を被覆すると、図2に

示すように、発泡コアを分割する区画が形成される。この区画は相互につながり、表皮と接合した柱状又は球状の補強構造となり、韌性があり、機械的強度に優れ、成形体が受けける衝撃を速やかに全体に伝播する効果があり、変形するが壊れない成形体でボイドがなくなる。例えば、均一な厚みを持つ二層の球形粒状体を作り、これを用いて成形すると、無数の正12面体の区画の中に発泡体のある発泡複合体となる。二層構造の紐状体を押し出し、これを切断して得られる両端に被覆がないロッドを使うと、区画が部分的に切れた構造となるが、強度部材としてこれでも十分有効で応力により座屈するが衝撃吸収性の材料となる。2層の紐状体をつくり熱時圧縮切断し、断面にも表皮のある粒状体ができる。被覆する材料を良く流れる材料と強度のある材料の2層にすることもできる。形成する区画は、通常その間隔を5乃至25mm、厚さを0.05乃至1mmにする。区画の厚さを表皮と気泡の皮膜の厚さの中間にすると、得られる成形体の機械的強度と弾性のバランスが良好になる。軽量で且つ強度を求められる発泡複合体に、区画を設けた構造は理想の構造でまた、区画を発泡させることも、区画を厚さ方向に縦長にすることもできる。

二層構造の粒状体を使用する場合、内層のポリオレフィンには多量の発泡剤を混合し、成形時の膨張を早くするが、この区画にも架橋剤を加えることもある。この二層構造の粒状体は、発泡剤の分解ガスが逃げないので高発泡倍率化が可能で材料を単に金型に入れ回転しないで単に加熱発泡することができ、プレスで加熱し、圧力を除いて膨張させることができる。このとき金型の圧力は1.5乃至15.0kgf/cm²になる。発泡するコアをロッド状に押出し、クロスヘッドダイを使用して直接ロッドに補強区画になるシースを被覆し、溶融状態で鋭角なナイフで圧縮切断するが、このナイフの先端にさらに鋭利な刃を設けた特別な圧縮切断刃を用いると良い。このようにしてつくられた2層ペレットは、発泡コンパウンド層が完全に樹脂で覆われているため、従来使用し難かった揮発性架橋剤、発泡剤などの飛散が防止でき、より広範な材料が使えるばかりでなく、発泡時のガスが逃げることもなく良好な発泡層が形成できるなど、ガスの有効利用も図れることが分かった。

【0016】

本発明に於いて、金型には熱伝導性のよい鉄、ステンレススチール、アルミニウム等、金属材料の板状のもの又は鋳物を用い、二つ割りか側壁と上下の蓋とから構成するのが普通である。通常の回転成形用金型は板金によって作られ、その肉厚は2乃至3mmが一般的である。しかし、本発明の金型には発泡によるガス圧がかかるので、一般的の金型は使えず、5.0kgf/cm²の内圧に耐える金型を用いる必要がある。これは、例えば5mm厚さの鉄板又はそれと同等以上の強度を持ち熱伝導のよい材料の金型で、必要によりリブを付けて金型の変形を防ぎ、その温度を均一化する。表皮内面の角の部分にはRを付け、Rを5mm以上にすると成形体の強度が増す。成形体の冷却時の収縮により金型と成形体が離れにくくなることがあるので、通常、金型には2/100以上の勾配を付け、離型剤を用いて成形体を抜きやすくする。表皮を発泡すると抜け易くなるので、金型の勾配は不要になる。二重の壁を持つ断熱箱を成形する場合、その金型は、内箱の上部につばを出して外箱と接続できるようにし、外箱の底面を側面と別の板にして材料を入れやすく、且つ成形体を取り出しやすくする。内箱の温度が上がりにくく表皮が薄くなる場合は、内箱の加熱を強める。

【0017】

本発明に於いて、金型には直径3乃至10mmの小孔を設け、断熱性のパイプを取り付けて金型内の空気を発泡時に外部に抜けるようにする。このパイプは一端を金型の外に、他端を金型内の中央近傍に位置させる。この目的に使用するパイプとして、テフロンチューブが好適である。粉末がパイプを通って漏れるのを防ぐには、金型内のパイプ端部に孔を開いたテフロンテープを巻くか、パイプ内にガラスファイバを詰める。金型に設ける小孔は通常1個で十分であるが、面積が大きい、又は複雑な形の金型では2個以上設ける。小孔のない金型で回転成形を行うと、コアにボイドが発生しやすい。金型のすり合わせ部にパッキングを用いると、ボイドが発生する。成形後表皮に残る空気抜きの孔は表皮と同じ材料で補修し、水や湿気の浸入を防止する。

【0018】

本発明に於いて金型の回転は二軸回転、搖動回転等により行われるが、回転速度を通常1乃至20 rpmとし、金型内の材料に遠心力がかからないようにする。金型の回転は、正回転と逆回転を交互に繰り返し行う。重力が勝って遠心力が機能しない速度であれば、回転が大きいほうが、表皮層とコア層がよく分離して接着した成形体が得られる。金型に入れる材料の量は内容積の85%以下にして、回転時に材料が金型内で動けるようにする。

【0019】

本発明に於いて、金型の加熱は熱風、直火、パイプを溶接した金型でのオイル加熱等によって行い、金型の表面温度を、使用する発泡剤が分解する温度に加熱する。金型が発泡剤の分解する温度になると、発泡が起こる。発泡助剤を併用して発泡剤の分解する温度を170乃至190℃に調節し、分解の開始から終了までの時間を長くすると、ボイドのない成形体が得られ好ましい。加熱に要する時間は15乃至30分である。

【0020】

本発明に於いて、加熱後金型は水中に浸漬するかシャワーにより冷却し、成形体を取り出す。表皮は急速に冷却固化するが、中央の溶融した発泡コアは高温を保ち分解ガスの圧力がかかった状態で徐々に固化するので、金型通りの形の強度の高い収縮の小さい成形体が得られる。冷却に要する時間は15乃至30分である。

【0021】

本発明では金型内の圧力を1.5乃至5.0 kg/cm²で成形する。圧力は、成形体の大きさによっても異なり、大型の金型を使用すると圧力は高めになる。金型のすり合わせ部にパッキングを使用すると、金型内の圧力は、5.0 kg/cm²以上となり成形体にボイドが発生する。パッキングを使用しないと、加熱の初期にはすり合わせ部から空気が外へ逃れるが、発泡剤の分解時には表皮が形成されて気密で金型内の圧力は1.5乃至5.0 kgf/cm²に上昇しポリオレフィン粒状体は一体のコアになり、表皮と接着して金型の隅々まで充満し、ボイドのない発泡複合体が得られる。金型内中央部の空気を抜くために断熱性のパイプを取り付けるが、空気が抜けた後はパイプに材料が詰まって気密になる。

【0022】

本発明ではボイドの発生を防止するため、使用した材料の一部がバリとなるようとする。バリが多過ぎると金型内の圧力が低下し、表皮の厚みが薄くなるので、金型のすり合わせを調節し、使用した材料の0.01乃至1%がバリとなるようにするとボイドの少ない成形体ができ金型を変形させない。

【0023】

この技術では、例えば50倍発泡のような高発泡コアと2mm以上の厚い表皮を持つ複合体を作ることができるが、このような発泡複合体は断熱性が高い上に吸湿しにくい長所を持つので、湿度の高い場所や水中で使用できる。表皮を2倍乃至3倍に発泡させ、さらに断熱性を向上させることもできる。発泡による表皮の強度低下は、表皮の厚さを増すことで補うことができ、表皮を厚くすると、曲げに対して丈夫な成形体になる。

この技術により、コアを均一微細な気泡の比重が0.1以下の発泡体とし、成形体中に発生するボイドの最大寸法を断面積で100mm²以下にすると、断熱性が特に良好な発泡複合体となる。また、表皮にカーボンブラックや紫外線吸収剤、酸化防止剤を配合して成形すると、屋外での耐用年数を50年にすることが可能であり、優れた断熱性と相俟って、長期使用での省エネルギー効果は極めて大きい。深夜の余剰電力を利用する蓄熱空調用断熱槽や断熱プールの断熱材は常時水と接触し、湿度の高い環境に曝されるので、本技術が最大の効果を發揮する応用例である。

発泡複合体の表面にプラスチック発泡シート又はアルミ箔を貼合して使用することも、断熱性の向上又は湿気の侵入防止を図る上で有効である。断熱板の両面に貼り断熱性を良好にすることもできる。

【0024】

本発明の発泡複合体はコアがポリオレフィンの架橋発泡体であるため、圧縮強度はあまり高くないが、表皮と発泡コアが良く接着しているので比較的強度がある。したがって、成形体の見掛け比重を木よりも低くした机や寝台等は老人や身体障害者用に好適である。

【0025】

本発明に於いて、発泡コアの厚さは特に限定されないが、通常は10乃至100mmである。10mm未満であると、回転成形による表皮の作製と、その上への粒状体の付着が円滑に行われにくくなる。一方、100mm以上にすることは可能であるが、それ以上の肉厚の成形体が必要な場合は、後述するようにコアの中央に成形体とほぼ相似形の中空部分を設ける。発泡複合体の厚さも特に限定されないが、25mm以上、好ましくは40mm以上であると特にサンドイッチ構造の長所が發揮され、曲げ強度に優れ、軽量な構造材になる。

【0026】

本発明の発泡複合体はクッション材に用いられるが、表皮を発泡し、二層の発泡体にすることによりクッション性は向上する。発泡コアの発泡倍率を10倍以上、表皮の発泡倍率を5倍にすると、クッション材、衝撃吸収材、浮揚材用として好適である。本技術により、例えば30倍に発泡したコア層の上に7倍の発泡体の表皮を持つ図3に示す構造の発泡複合体、さらにその上に非発泡の薄い表皮を持つ図4に示す構造の発泡複合体を作ることができ、このベッドは、上にシーツを敷くだけで寝ることができ水洗や消毒が容易であり、感染防止の病院用ベッドになる。

【0027】

本発明では、サンドイッチ構造体を作ることができるが、図5に示すように、表皮の下に発泡層があり、中央には成形体とほぼ相似形の中空部分のある複合体を作ることもできる。このような構造を持つ成形体は弹性に優れ軽量、安価なのでクッション材、浮揚材に好適である。例えば、該発泡層の厚さを10乃至100mmにし、非発泡又はわずかに発泡した材料の区画を発泡層に形成した構造体の圧縮強度は、芯の部分まで材料を詰めた成形体と比べ大差がなく、中空部分の体積を全体の50%以上にすることもが可能で、浮き桟橋のような大きな成形体を作ることもできる。プラスチックフィルムの袋の中にプラスチック粉末を入れたものを使用し、この中空部分の上にさらに内面表皮をつくることもできる。

【0028】

本発明で得られる区画入りの発泡複合体は、耐衝撃性、衝撃吸収性がよく圧縮強度、曲げ強度が大きいので構造材として理想的な材料である。特にクッション材、床材、屋根材、浮揚材、衝撃吸収材に好適である。この発泡複合体は、金具をインサートし、強固な固定が可能である。したがって、本技術は、軽量で且つ強度を求められる発泡複合体の全ての用途において広く利用される。例えば、本技術で見掛け比重が0.2程度のポートを成形しこれにモーターとスクリューを装着すると、転覆しても沈むことがなく人にぶつけても怪我をさせない丈夫なモーターポートになる。船体の代わりに浮き板を用い、人命救助用のモーター付浮き板になる。また、この発泡複合体は紙ハニカム複合体と同程度の圧縮強度にすることも可能なので、紙ハニカムの欠点である耐衝撃性や耐水性が必要とされる飛行機の翼やメガフロート等の詰め物に利用し、表皮の金属と加熱または接着剤により接着一体化して耐衝撃性を良好にする。変形はするが壊れない特長は自動車のガソリンタンクに好適であり、火災発生の防止に寄与する。航空機や新幹線の内装材にして衝突時の人身事故を少なくし、また階段に使用して転落しても怪我をさせない。

【0029】

本技術により、図6に示すような、発泡コアの中心部にプラスチックの廃材、例えば本発明の発泡複合体の廃材を碎いて粒状にして入れ成形体作ることができる。この技術は、他の方法では利用が困難なゴムやFRP等の廃材を同様に入れて使用することができる。これらの廃材は、架橋発泡するポリオレフィン粒状体と同等の大きさ又はそれ以上の大きさに碎いて、廃棄物を全体量の30%乃至70%入れて圧縮強度を増大し、50mm以上の肉厚の板材、柱材に使用する。

本技術で用いる材料は、少量であれば泥や砂が混入しても、成形にあまり影響しない。架橋発泡する粒状体は、少量であれば発泡性の悪い粒状体が混ざっていても、コアの成形に大きく影響しない。又、再生品を利用して成形し表面に薄い新材料の表皮をつくることができる。このように、本発明の発泡複合体は、それ自体のリサイクルが可能であるばかりでなく、他の廃棄物を材料に利用することも可能である。例えば、本発明の区画付き発泡複合体をプラスチックの再生品でつくり、木材の代替材料として使用すれば、資源の有効利用、環境の浄化に貢献する。この技術は軽量な木材の代替品をつくれる唯一の技術である。

【0030】

本技術は、表皮、発泡コア及び区画の材料に難燃プラスチックを使用し又は難燃剤を配合し、難燃性の成形体を得ることができる。本技術は、金型内面にプラスチックフィルム、金属箔、薄い金属シート、複合フィルム等を貼り成形することで、成形体表面にこれらを接着させることができる。

【0031】

本技術により、ボルト、ナット、パイプ等の金具を埋め込んだ発泡複合体を成形すると、金具上にも表皮と同様の丈夫な層が形成されるので、成形体と金具の固着は極めて強固である。そのため、成形体同士又は他構造体と強固に接続することができる。この場合区画を持ったコアにすると、金具類を強固に保持するのに好ましい。本発明の発泡複合体は、例えば深夜の余剰電力や太陽熱利用に用いる温水、冷水貯蔵用大型断熱容器に水の出し入れ用の金具をつけることが可能で、その吸水・吸湿しにくい特長と相俟って優れた効果を發揮する。

【0032】

本発明の一方の成形体に凸部を、他の成形体に凹部を設け、これらをつなぐことができる。2つの成形体には凹部を設け、凹部の2個分の体積の木材等の結合部品により成形体同士をつなぐこともできる。凹部は凸部のように邪魔にならない。本発明の成形体は寸法精度よく成形できる上、弾性があり丈夫な平滑な表皮があるので、強固に結合できて外れ難く、結合部の気密性もよい。表皮を低倍率の発泡体にし、気密性をさらに高め、水が洩れないようにもできる。凸部や凹部にテープを付けて嵌めやすくし、隙間なくつなぐことができる。また、つないだ成形体の角や稜部分を保護する金属部材を取り付けることや、つないだ成形体全体が外れないように枠等を設けることもできる。

本技術により、例えば両端面及び端面に近い4側面の計10箇所に $20 \times 20 \times 20$ mの凹部のある $100 \times 100 \times 2000$ mmの柱を作り、 $20 \times 20 \times 40$ mmの木の結合部品で12本をつなぎ立方体にする。組み立てられたものには、6面に $20 \times 20 \times 20$ mmの凹部が各々8個ずつある。 $2000 \times 2000 \times 50$ mmの板で8個の凹部のある板をつくり、これを組み立てられた柱と結合すると $2000 \times 2000 \times 2000$ mmの丈夫な室ができ、窓と戸をつければ簡易建物例えば難民救済用のハウスになる。そしてこの家は継いで2軒長屋、3軒長屋にできる。又この結合できる柱や板は芝居の小道具などになる。この柱と板を表皮を3mmでコアを30倍にすると、その重量はそれぞれ3.5kg、40kgで見掛け比重はそれぞれ0.1、0.2である。

【0033】

本技術により、一端に雄ネジ、他端に雌ネジの長尺円筒体（半円筒体を含む）を作ると、強度、弾性、耐候性、水密性を持ち、現場で容易に結合できるので、温泉パイプになり、結合する部分の表皮を薄くし、断熱性を高めることができる。難燃性を付与したり、金属の被覆を設けたりして、ダクトとして利用することもできる。

【0034】

本発明の区画付発泡複合体で、両端に凹凸部を持ち接続可能な長尺半円筒体を作り、重りをつけて海の水面が半円筒体の彎曲部の内側の中央となるようにし、この半円筒体の彎曲部の内面を沖に向けてつなぐと、オイルフェンスになり重油の回収が容易である。

【0035】

本発明の発泡複合体の板を箱状に並べ、金属製アングル等でなる枠を外側に置き、枠に

取り付けたボルトで板の接する部分に圧力をかけ、水を漏れなくする。板の表皮を低倍率発泡体としたり、水膨張性のパッキングを用いたり、ロッド又はパイプを入れ、コーティング材を使用したりして水漏れをなくし、断熱室やメッキ槽、断熱プールとして使用する。この断熱槽は空気と接しているので断熱性が良好で修理し易い。また、本技術でつくった箱の中に鉄製の箱を入れて圧縮強度を高め、土中に埋めてケーブルのジョイントボックスにもでき、浮き桟橋にも好適である。

【0036】

本発明の区画付き発泡複合体で作った大型ドラム缶は衝撃に対して強く変形するが壊れないで、高レベル放射性廃棄物のガラス固化体を入れた金属製ドラム缶をこのドラム缶に入れ、二つのドラム缶の間に、高温では流動するが室温では流動しないポリプロピレン等の厚い層をつくり、蓋をすれば、水がはいることがなくなるので水中や土中での保管も可能になる。土中に埋めるのが一番安全な保管方法である。

【0037】

本発明の発泡複合体の弾性体で、中央にボルト、ナット等の金具が埋め込まれた成形体を作ると他の物に容易に固定することができる。一体成形法でシート、肘掛、背当てのある椅子を成形し、航空機、新幹線車両等に取り付け、衝突事故の時の人身事故の危険性を低減できる。また、テーブル板を成形し、板に埋め込んだ金具により足を付けると老人や身体障害者、幼児用の軽い家具ができる。

【0038】

海中に一部が没する建造物には、通常防食処理が施された鉄パイプが使用される。この鉄パイプは潮の干満により乾いたり濡れたりする部分は錆びやすく、その上、この部分は船舶により損傷することが多い。本発明の区画付き発泡複合体で結合可能な半円筒体を作り、鉄パイプを覆い、海水が入らなくすると、このカバーは船がぶつかっても壊れず、防食性を保ち鉄パイプは長年月使用できる。

【0039】

本技術は、表皮と発泡したコアとでなる複合体を一工程で安価に作ることができ、コアを50倍の高倍率発泡体とし、表皮は吸湿を抑えることが可能な球形気泡の低倍率発泡体にし、長年月使用しても断熱特性が低下しない優れた断熱材で、50年の使用に耐え省エネルギー、ひいては地球の温暖化防止に大きな貢献をする。

又コアに区画のある成形体ができ、例えば木の1/4の見かけ比重で木と同等の強度や剛性を実現でき、壁材、床材、天井材、屋根材、パレット、建築用型枠、吊橋や浮き桟橋に応用できる。又表皮も発泡体にした弾性体にし、軽量、丈夫で衝撃を受けて変形はするが壊れず、クッション材、衝撃吸収材、浮揚材になる。その上、本技術はプラスチックの再生品を使い、木材の代替品をつくれる新しい技術でプレハブ式に利用し工事費を節約できる。

【実施例】

ついで、本発明の実施例を記す。

「実施例1」

【0040】

密度が0.96 g/cm³で、190°Cに於ける角速度1 rad/sの貯蔵弾性率が1 × 10⁴ Paの溶融特性を持つHDPEの粉末（粒度分布のメインピーク0.1 mm）58 gと、密度0.92 g/cm³、MFR 1.5のLDPEにジクミルパー・オキサイド0.5 PHR、アゾジカーボンアミド20 PHRを混練して一辺が4 mmの粒状に加工した粒状体10 gを、内法100×100×25 mmで肉厚4 mmの鉄製金型に入れた。これを電気加熱式振動回転型成形機に取り付け、主回転速度10 rpm、副回転速度5 rpm、機内の雰囲気温度230°Cの条件で加熱時間を15分、20分、22.5分、23.5分、25分間と変化させ、水冷後成形体を金型から取り出した。図7に成形体を二つ割りにした断面の写真を示す。

図から明らかのように、本実験の条件では15分で表皮が半分形成され、20分で全部の表皮ができる。22.5分で粒状体が表皮に付着し、23.5分で粒状体は膨張し、膨

張は25分で完了する。この時の金型温度は200℃であった。コアの発泡体は密度0.05 g/cm³で、ボイドのない均一微細な気泡で粒子同士が完全に接着一体化したコアであった。

このように、プラスチックの粉末と、この粉末より大きく、架橋発泡する粒状体を金型に入れ、回転しながら加熱すると、発泡体の上に均一な厚さの表皮がある図1のような発泡複合体が得られる。

「実施例2」

【0041】

実施例1において、金型に入れる粒状体の量を6g、5g、4gに減らして成形したところ、コアの密度がそれぞれ0.033、0.025、0.020 g/cm³になった。これは、30倍、40倍、50倍の発泡倍率に相当し、通常は作りにくい50倍の高倍率発泡体も、このように回転成形で安定に得られる。これはコアが発泡して表皮に接着し収縮しないためである。

「実施例3」

【0042】

貯蔵弾性率で表される溶融特性の異なるH D P Eの粉末（粒度分布のメインピーク0.1 mm）と実施例1の粒状体を用い、実施例1と同じように発泡複合体を作った。その結果は、表1に示すとおり、貯蔵弾性率が 1×10^3 Pa以上であるとボイドがなく、表皮の凹凸の少ない良好な発泡複合体になる。

表 1

貯蔵弾性率 (Pa)	表皮の凹凸 (最小厚み／最大厚み)	気泡	ボイドの 有無
1. 0×10^4	0. 71	均一微細	なし
2. 4×10^3	0. 59	均一微細	なし
4. 8×10^2	0. 24	均一微細	あり

「実施例4」

【0043】

実施例1のH D P E粉末を使用し、ポリオレフィン粒状体として、オートクレーブ法又はチューブラー法で製造されたL D P E及びエチレン-酢酸ビニル共重合体(E V A)にジクミルパーオキサイド0.5 P H R, アゾジカーボンアミド20 P H Rを混練して1辺4 mmの細片としたものを用い、実施例1の方法で発泡複合体を作った。3種の材料は、それぞれ溶融特性を変えた3種類のものを用いた。その結果は、表2に示すとおり、L D P Eを使用すると、表皮の凹凸が少なく、均一微細な気泡でボイドの発生も少ない。E V Aを使用すると表皮に凹凸ができる。

表2

ポリオレフィン			表皮の凹凸 (最小厚み/ 最大厚み)	気泡	ボイドの 有無
種類	MFR	V A濃度 (%)			
LDPE (オートク レーブ法)	0.15	0	0.74	均一微細	やや少ない
	2.5	0	0.60	均一微細	少ない
	6.7	0	0.68	均一微細	少ない
LDPE	0.3	0	0.74	均一微細	やや少ない
(チューブ ラー法)	2.4	0	0.70	均一微細	やや少ない
	7.0	0	0.68	均一微細	やや少ない
EVA	0.8	20	0.35	均一微細	やや少ない
	2.5	19	0.45	均一微細	やや少ない
	9.0	10	0.03	均一微細	多い

* V A濃度：酢酸ビニル濃度

「実施例5」

【0044】

実施例1のHDPE粉末と、オートクレーブ法で製造されたMFR 1.5のLDPEに、ジクミルパーオキサイドの配合量を0.1、0.3、0.5、0.7、0.9 PHRと変え、それぞれアゾジカーボンアミド20 PHR、トリメチロールプロパントリアクリレート0.5 PHRを混練して1辺4mmの粒状体としたものを用い、実施例1の方法で発泡複合体を作った。その結果は、第3表に示すとおり、ジクミルパーオキサイドが0.1 PHRでは良く発泡せず、0.9 PHRではボイドの発生が多く、表皮の凹凸が激しくなる。このように、ポリオレフィンを適度に架橋すると良好な発泡複合体になる。

表3

ジクミルパーオ キサイド 配合量 (PHR)	表皮の凹凸 (最小厚み/ 最大厚み)	気泡	ボイドの 有無
0.1	0.92	発泡せず	多い
0.3	0.81	均一微細	少ない
0.5	0.66	均一微細	少ない
0.7	0.41	均一微細	少ない
0.9	0.25	均一微細	多い

「実施例6」

【0045】

実施例1のHDPEの粉末と、LDPEに、架橋剤としてジクミルパーオキサイド、ジ

tブチルパーオキサイド、ビス tブチルパーオキシイソプロピルベンゼン、2, 5ジメチル2, 5ビス tブチルパーオキシヘキサン、tブチルクミルパーオキサイド、ジ tヘキシリパーオキサイドのいずれかを各0. 5 P H R、及びアゾジカーボンアミド20 P H Rを配合し、ニーダーで混練し、ゴム用押出機を通して、次いでプラスチック用押出機により一辺が3 mmの粒状に加工した粒状体を用い、100×100×25 mmの金型で発泡複合体を作った。その結果は、表4に示すとおり、架橋剤による差は比較的少なく、いずれも均一な厚さの表皮で均一微細な気泡のボイドの発生が少ない発泡複合体が得られた。

表4

架橋剤の種類	表皮の凹凸 (最小厚み／最大厚み)	ボイドの有無	気泡
ジクミルパーオキサイド	0. 65	少ない	均一微細
ジ tブチルパーオキサイド	0. 80	少ない	少し荒い
ビス tブチルパーオキシイソプロピルベンゼン	0. 63	無し	均一微細
2, 5ジメチル2, 5ビス tブチルパーオキシヘキサン	0. 65	無し	均一微細
tブチルクミルパーオキサイド	0. 84	少ない	均一微細
ジ tヘキシリパーオキサイド	0. 80	少ない	均一微細

「実施例7」

【0046】

実施例1のH D P Eの粉末と、実施例1のL D P Eにジクミルパーオキサイド0. 5 P H R、アゾジカーボンアミド20 P H R、及びステアリン酸亜鉛を1、3、6 P H Rと変えて配合し、混練して1辺4 mmとした粒状体を用い、200×200×50 mmの金型に入れ、実施例1と同じ回転速度と温度で発泡複合体を作った。その結果は、第5表に示すとおり、ステアリン酸亜鉛が多いと表皮の凹凸が少なく、ボイドの発生が減少した。そこで、アゾジカーボンアミド20部にステアリン酸亜鉛を各1部、3部、6部加えた混合物の分解温度を測定した。その結果、発泡助剤であるステアリン酸亜鉛の添加により、発泡剤であるアゾジカーボンアミドの分解温度を下げる好ましい発泡複合体が得られたことが分かった。

得られた発泡複合体を切断し、表皮と発泡コアの接着力を測定したところ、コアの強度以上に高いことが分かった。型内圧力は3 K g / c m²弱であった。

表 5.

ステアリン 酸亜鉛 配合量 (P H R)	表皮の凹凸 (最小厚み /最大厚み)	気泡	ボイド の有無	アゾジカ ーボンアミド の 分解温度 (°C)	型内圧 力 k g / c m ²
1	0. 50	均一微細	少ない	190	2. 55
3	0. 56	均一微細	少ない	180	2. 5
6	0. 68	均一微細	無し	170	2. 9

「実施例 8」

【0047】

実施例 7 の方法で、ステアリン酸亜鉛の配合量を 6 P H R とし、H D P E 粉末の使用量を 122 g、241 g、467 g と変えることにより、表皮の厚さが 1 mm、2 mm、4 mm の発泡複合体を作った。また、成形中の金型内圧及びその表面温度を測定した。その結果は、表 6 に示すとおり、形成される表皮が 1 mm のとき、型内圧は低く、発泡した粒状体が表皮に露出し、均一な表皮とならない。H D P E 粉末の使用量をさらに変えて検討した結果、均一な表皮の形成に好ましい型内圧は 1. 5 乃至 5. 0 k g f / c m² であることが分かった。

表 6

表皮の厚 み (mm)	表皮の凹凸 (最小厚み /最大厚 み)	ボイドの 有無	型内圧 (k g f / c m ²)	金型表面 温度 (°C)	気泡
1. 0	0. 53	少ない	2. 2	195	表皮に発泡粒
2. 0	0. 60	少ない	3. 0	190	均一微細
4. 0	0. 80	無し	3. 8	193	均一微細

「実施例 9」

【0048】

実施例 8 の、2 mm の表皮が得られる方法で、回転成形機の炉の温度をそれぞれ 200 °C、230 °C、260 °C に設定して発泡複合体を作った。その結果は、表 7 に示すとおりで、200 °C では表皮の凹凸が大きく、ボイドが発生が多く、コアの気泡は粗く、ボイドは大きく、断面積 100 mm² 超のボイドもある。これに対して、230 °C、260 °C では、良好な成形体が得られた。

通常、ボイドの大きさは発泡複合体の断熱性に大きく影響するので、最大のものの断面積を 100 mm² 以下に抑えることが好ましい。なお、金型よりはみ出るバリは、使用した材料の約 0. 3 % であった。

表 7

成形温度 (°C)	表皮の凹凸 (最小厚み ／最大厚 み)	ボイドの 有無	型内圧 (kgf /cm ²)	金型表面 温度 (°C)	コアの気泡
200	0.18	多い*	2.8	196	粗
230	0.60	少ない	2.9	200	均一微細
260	0.50	無し	2.5	210	均一微細

* 断面積100mm²超のボイドあり

「実施例10」

【0049】

実施例7の方法で、ステアリン酸亜鉛の配合量を6P H Rとし、金型底面の真ん中に小孔を開け、これに直径5mmのテフロンチューブを差込み、その先端が金型内の中央部に位置するように固定し、金型内の先端には小孔を開けたテフロンテープを巻き、成形の際のガス抜きを行い、発泡複合体を作った。また、孔のない金型を用い、ガス抜きを行わない条件で複合発泡体を作り比較した。その結果は、表8に示すとおり、ガス抜きをすることによりボイドの発生を減少させることができる。

表8

ガス抜 きの 有無	表皮の凹凸 (最小厚み／最 大厚み)	気泡	ボイド の 有無	型内圧 (kgf / c m ²)	金型表 面 温度 (°C)
あり	0.58	均一微 細	無し	2.6	195
無し	0.64	均一微 細	多い	3.2	193

「実施例11」

【0050】

実施例7の方法で、ステアリン酸亜鉛の配合量を6P H Rとし、架橋発泡する粒状体を、その1辺がそれぞれ1、3、5、7mmとなるように作り、200×200×50mmの金型で発泡複合体を成形した。その結果は、表9に示すとおり、粒状体サイズが1mmであると表皮の凹凸が多く、ボイドの発生も多く、表皮とコアの分離が悪く、表皮材の一部がコアに混入する。一方、粒状体のサイズが5mm以上であると、表皮の凹凸、ボイドの発生のいずれも少ない。

表9

粒状体 の サイズ (mm)	表皮の凹凸 (最小厚み /最大厚み)	ボイドの 有無	型内圧 (kgf /cm ²)	金型表面 温度 (℃)	コア
1	0.19	多い	2.9	201	表皮材が混入
3	0.54	やや多い	3.2	203	均一微細
5	0.56	少ない	3.1	205	均一微細
7	0.95	少ない	3.0	205	均一微細

「実施例12」

【0051】

金型の寸法を200×200×50mmとし、HDPE粉末と20倍の発泡性LDPEの粒状体から、表皮の厚さが3mmで20倍の発泡コアからなる発泡複合体Aを作った。また、アゾジカーボンアミドの配合量が1PHRである2倍発泡の配合物を作り直径1mm長さ1mmのペレットとしたものを表皮材として、表皮が2倍発泡で厚さが3mmで20倍の発泡コアからなる発泡複合体Bをつくった。20倍発泡のLDPEコンパウンドを直径4mmに押し出し、これに2mm厚さのLDPEを被覆した後長さ8mmに切断した2層ペレット（直径8mm、長さ8mm）を発泡性LDPE配合物の替りに使って成形した補強の区画を持つ発泡複合体C、また上記の直径4mmに押し出した配合物の上に厚さの2倍発泡の配合物1mmを被覆して作成した直径6mm、長さ6mmの2層ペレットを使用し発泡区画を持つ発泡複合体Dを作った。

これらの発泡複合体の熱伝導率を測定したところ、

- A 0.0516 kcal/m. hr. °C
- B 0.0500 kcal/m. hr. °C
- C 0.0837 kcal/m. hr. °C
- D 0.0568 kcal/m. hr. °C

であった。このように、表皮と発泡コアからなる発泡複合体Aは、優れた低い熱伝導率を示すが、表皮を発泡することによって発泡複合体Bのようにさらに熱伝導率は低下した。また補強性区画を持った発泡複合体Cは、機械的な強度は優れているが（特性は後述）熱伝導度が高く、断熱性としては問題がある。しかし発泡複合体Dのように区画の材料を2倍の発泡層とすることで、熱伝導率を低くすることが可能であることが分かった。

「実施例13」

【0052】

金型の寸法を200×200×50mmとし、HDPEの表皮の厚さが1、2、又は3mmで且つ平均厚さに対する最小厚さの比が0.5以上の表皮で、30倍のLDPEの発泡コアからなる発泡複合体を作った。比較のために、50倍に発泡した市販ポリスチレンフォーム及び、30倍に発泡した市販架橋ポリエチレンフォームの同一サイズのサンプルを作った。これらを室温の水中に入れ、吸水量を測定した。その結果は、表11に示すとおり、表皮の平均厚さが1mmの発泡複合体はやや吸水したが、2mm及び3mmのものは全く吸水しなかった。これに対して、表皮のないポリスチレンフォーム及び架橋ポリエチレンフォームはいずれも著しく吸水した。このように、2mm以上の厚さの表皮がある発泡複合体は、全く吸水せず、水中での使用が可能である。

表11

品名	表皮の 平均厚 さ mm	表皮の 最小厚 さ mm	吸水量(重量%)				
			0日	7日	14日	30日	60日
本発明の発泡複合体	1	0.3	0	1.7	4.4	8.7	14.0
本発明の発泡複合体	2	1.0	0	0	0	0	0
本発明の発泡複合体	3	1.5	0	0	0	0	0
ポリスチレンフオーム	表皮無し	表皮無し	0	29.6	90.7	112.0	118.1
ポリエチレンフオーム	表皮無し	表皮無し	0	2.1	10.3	12.2	14.5

「実施例14」

【0053】

実施例1と同様の方法で、 $270 \times 300 \times 30$ mmの板状体をつくり、その 270×300 mmの片面に、その 270 mmの一辺から 10 mmの位置の上下の中央に幅 10 mm、深さ 10 mm、長さ 200 mmの凹部を一つ、凹部から遠い側の 270×30 mmの面の中央位置及び、 300×30 mmの両面の中央位置に凹部と脱着可能な合計3個の凸部を設けた発泡複合体Aを作った。また、同様の方法で、 $330 \times 330 \times 30$ mmの板状体をつくり、この 330×330 mmの片面四辺から 10 mm離れた中央の位置に、発泡複合体Aと同じ形状の凹部を四つ設けた発泡複合体Bを作った。発泡複合体A 4枚と発泡複合体B 2枚を、その凹凸部を利用して組み立てたところ、極めて丈夫で密閉性が良く水漏れしない上、解体が容易な内容積が $270 \times 270 \times 270$ mmの密閉箱となること

また、箱の周辺の稜部分に例えば金属の固定具を取り付け、板材を互いに固定すると、極めて頑丈な箱になる。

「実施例15」

【0054】

実施例14と同様の方法で、側壁用として $330 \times 300 \times 30$ mmの発泡複合体4枚を、また、底板用として $300 \times 300 \times 30$ mmの発泡複合体一枚を成形し、箱状にし、鉄のアングルで作った枠に発泡複合体の箱を入れ、アングルを利用し板の接触部にボルトで圧力を掛けられるようにした。この箱は、圧力を加えることにより密閉性を高め、水を入れて長期間使用しても水漏れはしないものであった。発泡複合体の表皮を実施例12と同様の発泡構造にすると、水密性はさらに良好になる。

「実施例16」

【0055】

内法が $2000 \times 1000 \times 200$ mmの金型にLLDPE (linear low density polyethylene) の粉末と、粒径 1 mmで7倍に発泡するLD

P Eの粒状体及び粒径が5 mmで20倍に発泡するL D P Eの粒状体を用い発泡複合体を成形し、厚さが0.5 mmのL L D P Eの表皮と比重が0.2 g/cm³で厚さが5 mmの発泡表皮と、その内側に比重が0.05 g/cm³で厚さが4.5 mmの発泡層があり、中心に図5に示すような約1900×900×100 mmの中空部を持つ成形体が得られた。これをマットとして用いると、丈夫でクッション性、断熱性が良く、上にシーツを敷くだけで寝ることが可能で、水洗いと消毒ができ、病院において使用する感染防止用マットレスとして、良好であった。

「実施例17」

【0056】

実施例1の表皮用H D P E粉末、架橋発泡するL D P Eの粒状体及び、プラスチック棄物のモデルとして古ゴルフボール2個を100×100×100 mmの金型に入れ、230℃で30分加熱して成形した。見かけ比重0.26でボイドのない成形体が得られ、この成形体は2 mmの表皮と、第6図のように発泡体の中心にゴルフボールが入り溶着して一体となっていて、圧縮強さ（降伏点）は7.5 kgf/cm²であった。

「実施例18」

【0057】

通常の回転成形方法及び実施例1、実施例12と同様な方法により、外径240×240×高さ200 mmで内法146×146×深さ146 mmの次の4種類の断熱箱を成形した。第8図に一例として断熱箱断面の写真を示す。見かけ比重を測定したところ、それぞれ0.094、0.139、0.297、0.183であった。

1. 肉厚2 mmの表皮のみのH D P Eのダブルウォール箱
2. 表皮は1と同じで、L D P Eの20倍発泡体をコアに持つ断熱箱（発泡複合体断熱箱）
3. 表皮を2倍に発泡したL D P Eで、コアはL D P Eの20倍発泡体で区画の入った構造の断熱箱（区画付発泡複合体断熱箱）
4. 表皮は3と同じで、コアは20倍に発泡した区画を持った断熱箱（発泡した区画付発泡複合体断熱箱）

断熱箱に80℃の热水を満たし、室温30℃における水温の変化を測定し、第9図の結果を得た。ダブルウォール箱の温度低下は最も早い。これに対して、発泡複合体断熱箱は保温が良好である。また、表皮が2倍発泡で、20倍発泡体をコアに持つ発泡複合体は、断熱性が最も高い。区画付発泡複合体は保温性が若干低下するが、区画を低発泡にすることにより、その優れた強度を維持しながら断熱性を高めることが可能である。なお、断熱箱の寸法変化を成形後6ヶ月間測定したが、最初の3日間、温度変化による収縮を含めて発泡複合体断熱箱はわずかな収縮が認められた（3%）が、その後収縮、ひずみ等の変形はなく、実用上問題とならないことが分かった。

「実施例19」

【0058】

100×100×100 mmの金型を用い、実施例12と同様の方法で次の4種類の試料を成形し、その圧縮強さをJ I S・K 7 2 0 8の方法に準じて測定した。ここでは、圧縮破壊は起こらないので降伏点をもって圧縮強さとした。

1. 肉厚2 mmのH D P Eの中空試料（表皮のみの試料）
2. 表皮は1と同じで、コアが20倍発泡L D P Eである発泡複合体試料
3. 表皮は1と同じで、L D P Eの20倍発泡体に区画の入った構造のコアを持つ区画付発泡複合体試料
4. 表皮は1と同じで、コアは区画付発泡体で、中心には約70×70×70 mmの中空部がある中空の区画付発泡複合体試料

測定結果を表12に示す。表皮のみのH D P E試料に対して発泡複合体試料では強さがほぼ倍の値を示し、内部に発泡体を充満させた効果はかなりある。これに対して、区画付発泡複合体試料の強さは約4倍と非常に大きく、内部に中空部があっても強さ低下は少ない。

表 1 2

成形体	圧縮強さ (kg/cm ²)	見かけ比重
1. 中空試料	4. 39	0. 120
2. 発泡複合体	7. 14	0. 162
3. 区画付発泡複合体	15. 61	0. 312
4. 中空の区画付発泡複合体	14. 18	0. 275

「実施例 20」

【0059】

250×50×25mmの金型を用い、実施例12と同様の方法で次の3種類の板状成形体を作り、支点間距離を200mmとし、曲げ試験を行った（JIS・K7203の方法に準じる）。ここでは、破壊は起こらないので降伏点をもって曲げ強さとした。

1. 肉厚2mmのHDPEの中空板材
2. 表皮は1と同じで、コアが20倍発泡LDPEである発泡複合体の板材
3. 表皮は1と同じで、LDPEの20倍発泡体に区画の入った構造のコアを持つ区画付発泡複合体の板材

測定結果は表13に示した。HDPEのみの板材に対して、発泡複合体板材ではほとんど同じ値を示し、内部に発泡体を充満させた効果は小さい。これに対して、区画付発泡複合体板材の強度は非常に大きく、良好なサンドイッチ構造体として使用できることが分かる。

表 1 3

成形体	曲げ強さ (kg/cm ²)	見かけ比重
1. HDPE 中空板	59. 6	0. 264
2. 発泡複合体	60. 0	0. 289
3. 区画付発泡複合体	89. 3	0. 385

「実施例 21」

【0060】

100×100×25mmの金型を用い、実施例12と同様の方法で次の4種類の板状成形体を作り、衝撃試験を落球式計装化衝撃試験機（Instrumented Impact Test Machine）によって行った。

1. 肉厚2mmのHDPEのみの中空板材
2. 表皮は1と同じで、コアが20倍発泡LDPEである発泡複合体の板材

3. 表皮は1と同じで、LDPEの20倍発泡体に区画を持った構造のコアからなる区画付発泡複合体の板材

4. 3と同じで、しかしLDPEの20倍発泡体に3の場合に対して1/2の厚さの区画をもったコアからなる薄い区画付発泡複合体

測定結果は表14に示した。HDPE中空板材に対して、発泡複合体板材では衝撃力、衝撃吸収共にほとんど変わらず、内部に発泡体を充満させた効果は小さい。これに対して、区画付発泡複合体板材の衝撃力、衝撃吸収は大きく、特に薄い区画を持った複合体は衝撃力は小さいにもかかわらず、衝撃吸収が大きいことは特徴的である。

表14

成形体	衝撃力 (kN)	衝撃吸収 (J)
1. HDPE表皮のみ	1.29	47.8
2. 発泡複合体	1.30	44.0
3. 区画付発泡複合体	1.65	66.7
4. 薄い区画付発泡複合体	1.26	61.8

「実施例22」

【0062】

表皮材料として20Wt%の酢酸ビニル成分を含むエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)に対して、粉末状水酸化アルミニウム120PHR、デカプロモジフェニールオキサイド25PHR、水酸化アンチモン10PHRをニーダーで混練したコンパウンドの粉末60g(この樹脂はUL規格のV0相当の難燃性を持っている)、コア材料としてHDPE25gに水酸化マグネシウム25PHR、粉末状水酸化アルミニウム30PHR、ジクミルパーオキサイド0.5PHR、ジアゾカーボンアミド20PHRをニーダーで混練したコンパウンド(この樹脂はUL規格のV0相当の難燃性を持っている)を一辺を3mmの粒状に加工した粒状体15gを内寸法100x100x25mmの金型に入れ、実施例1と同様の回転成型機を用いて、金型温度を230℃にして30分回転しながら加熱した。冷却後金型から取り出し、図10の写真的試料を作成した。得られた試料は建築材料難燃性評価のカロリメータ試験で、建築基準法2号の難燃性能試験に合格した。

「発明の効果」

【0063】

以上説明したことく、プラスチックの粉末又は細粒と、該粉末又は細粒より大きく、架橋発泡するポリオレフィン粒状体を金型に入れ、回転しながら加熱すると、表皮と発泡コアがよく接着した発泡複合体が一工程で製造できる。この成形体は軽量で強度があり、断熱性に優れ、吸湿による断熱性の低下がほとんどないので、例えば50年の長期にわたって断熱材として使用し地球温暖化防止に寄与する。また、表皮を発泡した複合体、コアに区画を入れた複合体、コアを中空にした複合体もでき、例えばその見かけ比重を木材の1/4として曲げ強度を木材と同等にした剛性体、衝撃をうけて変形はするが壊れず復元する弾性体となり、軽量で強度が必要なあらゆる用途に用いることができる。その上、この成形体はプラスチック再生品を利用して作り、他の廃棄物を成形体の中央部に入れ木材の代替品ができ、資源の有効利用等の観点からも期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 表皮と発泡体のコアより成る成形体(写真1)

【図2】 表皮と発泡体のコア及び区画より成る成形体(写真2)

【図3】 低倍率発泡体の表皮と高倍率発泡体のコアより成る成形体(写真3)

【図4】 非発泡表皮と低倍率発泡体層及び高倍率発泡体のコアより成る成形体(写

真4)

【図5】 表皮と高倍率発泡体の層より成る中空の成形体（写真5）

【図6】 表皮と発泡体のコアより成り、ゴム・プラスチック廃材を中心に入れた成形体（写真6）

【図7】 発泡複合体の成形過程（写真7）

【図8】 発泡複合体断熱箱の断面（写真8）

【図9】 断熱箱の保温性能曲線

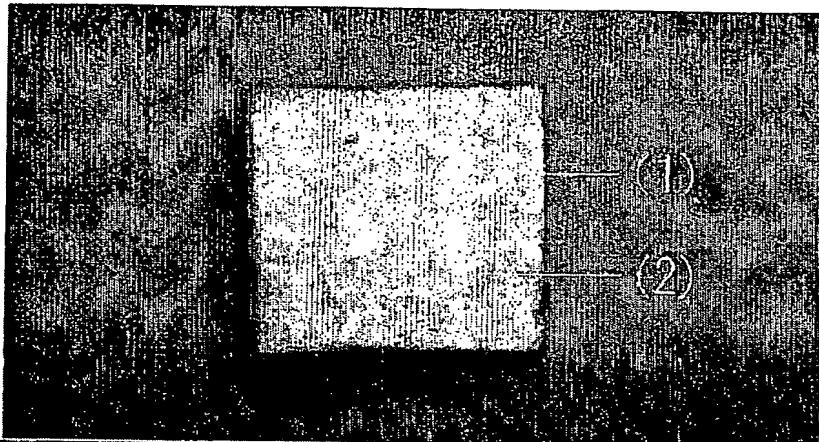
【図10】 難燃性発泡複合体（写真9）

【符号の説明】

- (1) 表皮
- (2) 高倍率発泡体のコア
- (3) 区画
- (4) 低倍率発泡体の表皮又は低倍率発泡体層
- (5) 中空部
- (6) ゴム・プラスチック廃材（古ゴルフボール）

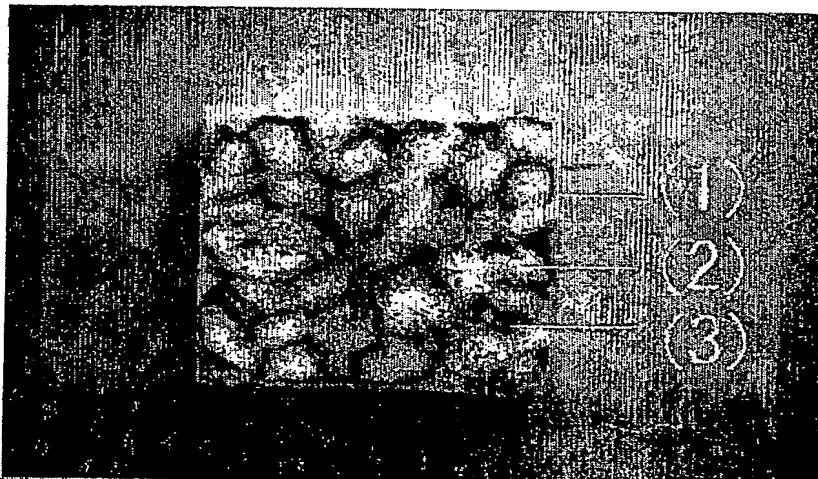
【書類名】 図面
【図1】

図面代用写真(カラー)

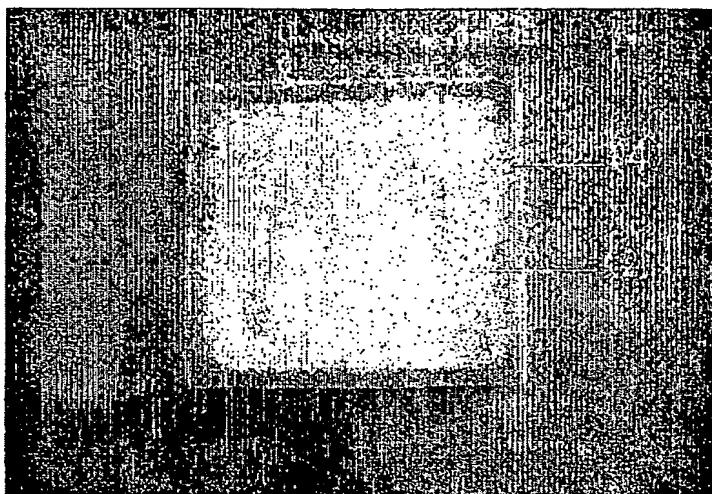


【図2】

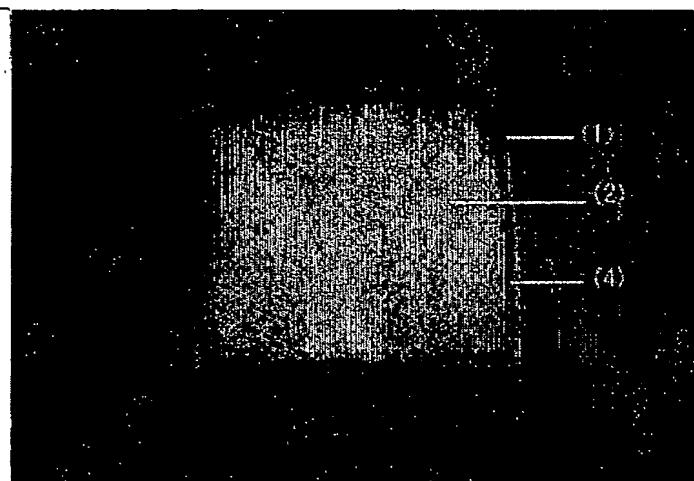
図面代用写真(カラー)



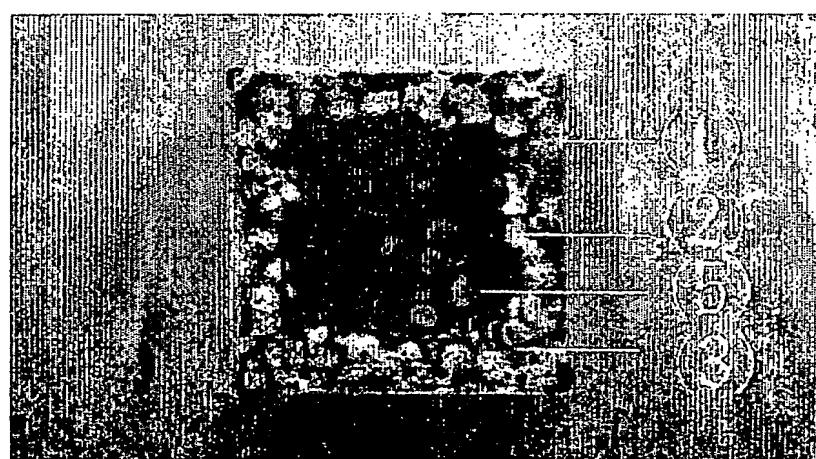
【図3】
図面代用写真(カラー)



【図4】
図面代用写真(カラー)

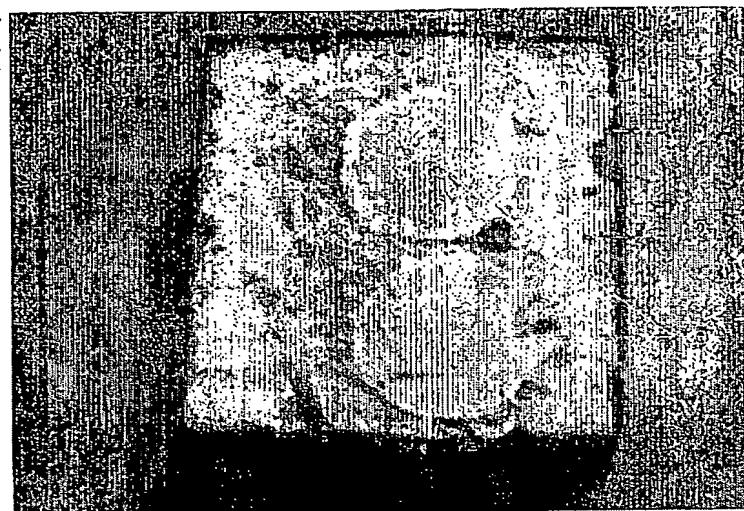


【図5】
図面代用写真(カラー)



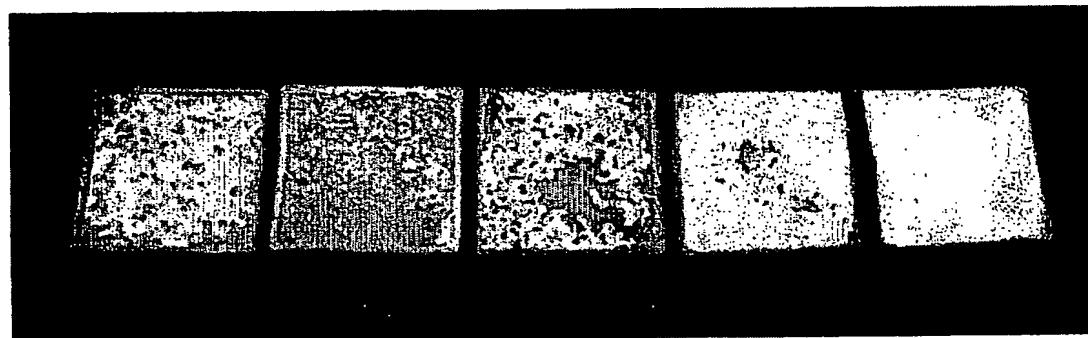
【図 6】

図面代用写真(カラー)



【図 7】

図面代用写真(カラー)



15 分後

20.5 分後

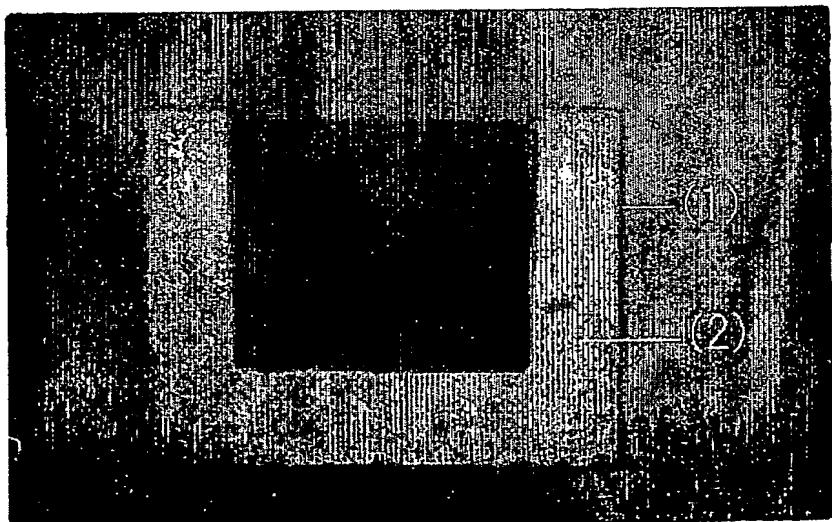
22.5 分後

23.5 分後

25 分後

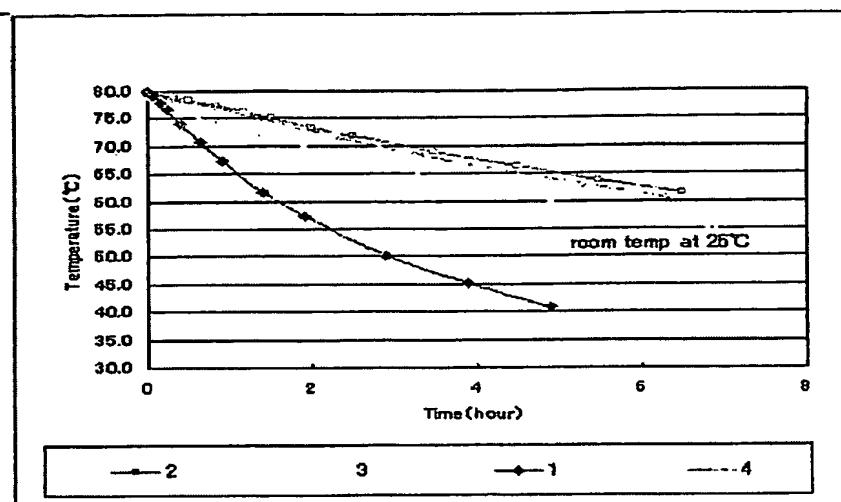
【図 8】

図面代用写真(カラー)



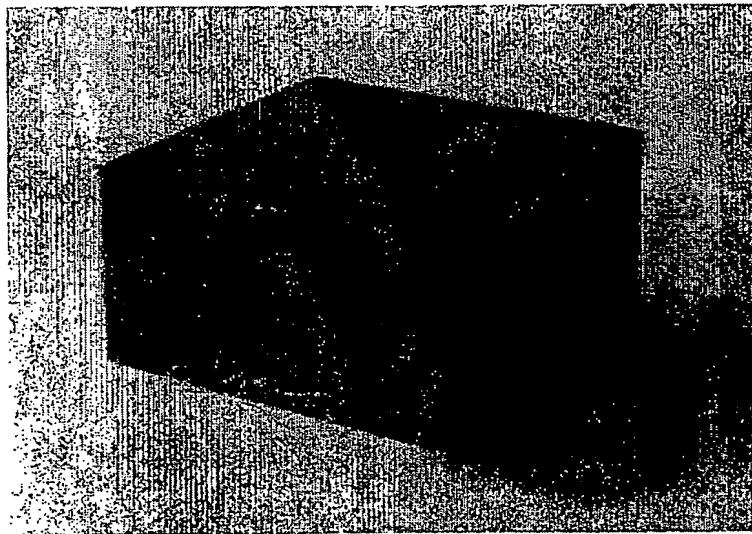
【図9】

図面代用写真(カラー)



【図10】

図面代用写真(カラー)



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 発泡体は断熱性に優れるが、吸湿して断熱性が低下し強度がない。そのため、吸湿しない断熱材、強度のある断熱材が求められている。

【解決の手段】 プラスチックの粉末又は細粒と、架橋発泡するポリオレフィン粒状体を金型に入れ、回転しながら加熱すると表皮のある発泡複合体が一工程でできる。この複合体は吸湿することなく強度があり、断熱材として優れている上に、クッション性、浮揚性も良好である。

この技術では、又架橋発泡するポリオレフィン粒状体の表面に発泡しないか、わずかに発泡する材料を被覆して成形することにより、コアに5乃至50mmの間隔で分割する区画を形成し、強度があり、衝撃で変形はするが壊れない成形体ができる。

【選択図】 図1

特願 2003-389941

出願人履歴情報

識別番号 [597054552]

1. 変更年月日 1997年 3月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県横浜市西区岡野2丁目11番9
氏 名 有限会社椎名化成